

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-995

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)1月5日

H 05 B 33/14  
C 09 K 11/56

CPC

7254-3K  
7215-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 薄膜発光層材料

⑯ 特 願 昭61-141473

⑰ 出 願 昭61(1986)6月19日

⑱ 発明者 高橋 小 弥 太 神奈川県相模原市相模大野7-37-17  
 ⑱ 発明者 大 貫 由 紀 夫 東京都町田市中町3-18-6  
 ⑱ 発明者 近 藤 昭 夫 神奈川県厚木市岡田1775  
 ⑲ 出 願 人 東洋曹達工業株式会社 山口県新南陽市大字富田4560番地

## 明細書

## 1. 発明の名称

薄膜発光層材料

## 2. 特許請求の範囲

(1) 薄膜EL素子に於て該薄膜発光層が、母体中で光学的に活性である遷移金属あるいは希土類の元素をドーブしたHgS、CaS、SrS、BaSの中から選ばれる少なくとも一つとZnSとの複合体を母材とする薄膜層から成ることを特徴とする新規薄膜EL素子。

(2) 薄膜EL素子に於て該薄膜発光層を形成する、HgS、CaS、SrS、BaSの中から選ばれる少なくとも一つとZnSとの複合体から成る母材において、これに含まれるZn元素の混合割合が0.5モル%～99.5モル%である特許請求の範囲第1項に記載された薄膜EL素子。

(3) 母体中で光学的に活性である遷移金属あるいは希土類の元素の化合物とHgS、CaS、SrS、BaSの中から選ばれる少なくとも一つ及びZnSとを用いて蒸着法あるいはスパッタリング法により、薄

膜発光層を調製することを特徴とする薄膜EL素子の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【発明の属する技術分野】

本発明は交流電界の印加によってEL(Electroluminescence)発光を呈する薄膜EL素子に関し、特に該薄膜発光層が母体中で光学的に活性である遷移金属あるいは希土類の元素をドーブした、HgS、CaS、SrS、BaSの中から選ばれる少なくとも一つとZnSとの複合体を母材とする薄膜層から成ることを特徴とする新規薄膜EL素子に関する。さらには、母体中で光学的に活性である遷移金属あるいは希土類の元素の化合物とHgS、CaS、SrS、BaSの中から選ばれる少なくとも一つ及びZnSとを用いて蒸着法あるいはスパッタリング法により、薄膜発光層を調製することを特徴とする薄膜EL素子の製造法に関する。

## 【発明の技術的背景】

従来、交流で駆動する薄膜EL素子の絶縁耐圧、発光効率及び動作の安定性を高めるために、Xnを

ドーブしたZnSやZnSe等の発光層を $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ あるいは $TiO_2$ 等の誘電体薄膜で挟んだ型の二重絶縁構造E.L.素子が開発され、発光諸特性などが研究されている。特にMnをドーブしたZnSを発光層とする薄膜E.L.素子に関しては良く研究されているが、近年、E.L.パネルの多色化を目的としてZnSのみならずCaS、SrS等を母材とする薄膜E.L.素子が注目されてきている。例えばEuをドーブしたCaSを発光層として用いた薄膜E.L.素子は赤色に、又CeをドーブしたSrSを発光層として用いた薄膜E.L.素子は緑青色に発光する。しかしながら、これらの系は母材の吸湿性がZnSに比べて顕著であり、加水分解しやすいという性質を有する。このような性質は、これらの系を母材として用いた発光層の欠陥密度を高め、その結果素子の発光輝度や耐久性を低下させる原因となる。又、ZnSに比べてCaSやSrS等は緑色あるいは青色発光のドーバントであるCeが母材中に容易に挿入され、高輝度発光する発光層を与える。これに対してZnSは母材として十分な安定性を有するが、Ca

と合せ持った特性を示す可能性を有する。そこで母体中で光学的に活性である遷移金属あるいは希土類の元素の化合物とHgS、CaS、SrS、BaSの中から選ばれる少なくとも一つ及びZnSとを蒸着あるいはスパッタリング用材料として用い、二重絶縁構造の薄膜E.L.素子を作成し、素子の発光特性を調べた結果、これらの素子が良好なE.L.特性を発揮することを見出し本発明を完成した。

#### 〔発明の目的〕

本発明の目的は薄膜E.L.素子において該薄膜発光層が、母体中で光学的に活性である遷移金属あるいは希土類の元素の化合物とHgS、CaS、SrS、BaSの中から選ばれる少なくとも一つ及びZnSとの複合体を母材とする薄膜層からなることを特徴とする新規薄膜E.L.素子及びその製造法を提供することにある。

#### 〔発明の概要〕

本発明は薄膜E.L.素子において該薄膜発光層が、母体中で光学的に活性である遷移金属あるいは希土類の元素の化合物とHgS、CaS、SrS、BaSの中から

等の一部のドーバントはこの母材中に挿入されにくいという欠点を有する。そこでこれらの母材の弱点を補い、ドーバントを容易にドーピングでき、且つ耐湿性、耐熱性に優れた母材が望まれている。II-VI族化合物の中でCaSやSrS等の $II_a-VI_b$ 族化合物の結晶型は食塩型構造であり、ZnS、ZnSe等の $II_b-VI_b$ 族化合物の結晶型はウルツ鉱型あるいは閃亜鉛鉱型構造である。同じ結晶型の異なる化合物は比較的容易に固溶し、混晶を形成することは知られている。しかしながら結晶型の異なる化合物の混合焼結体を薄膜形成材料として用い、例えば蒸着やスパッタリング法によって基板上に薄膜を形成する場合、生成した薄膜の結晶性や結晶構造についてはほとんど報告されていない。

$II_a-VI_b$ 族化合物及び $II_b-VI_b$ 族化合物の両者共まったく異なる結晶型を有するが、例えばドーバントを含むSrSとZnSとの複合体を薄膜蒸着用材料としてもちい、蒸着法あるいはスパッタリング法によって調製した薄膜発光層の母材にはSrS及びZnSの両者が有する母材としての特徴を

選ばれる少なくとも一つ及びZnSとの複合体を母材とする薄膜層からなることを特徴とする新規薄膜E.L.素子及びその製造法を提供するものである。

従来、薄膜E.L.素子の薄膜発光層にはII-VI族化合物であるZnSにMn、Tb、Sm、あるいはCeなどの遷移金属あるいは希土類元素の化合物をドーブした薄膜層を用いた素子が研究の対象とされてきた。ZnSは他のII-VI族化合物であるCaSなどに比べて、吸湿性が少なく分解しにくいなど化学的に安定であり、十分大きなバンドギャップを有するので薄膜発光層の母材として選んでいる。すなわちZnSに色々なドーバントをドーブすれば多様な色を発光するような薄膜E.L.素子を作製することができる。例えば $HoF_3$ 、 $ErF_3$ 、 $SmF_3$ 、 $TbF_3$ 、 $NdF_3$ 、あるいは $TmF_3$ 等をドーブして調製した薄膜E.L.素子は赤、青、緑などの種々の色で発光するが、青色はいま一步発光輝度が弱く、改善が要求されており、特にカラーパネルに応用するために光の三原色である赤、青、緑の色を発光する薄膜E.L.素子の高輝度、長寿命化が望まれ

ている。この目的を達成するためにはドーパントの改質のみならず、その母材をも改善する必要がある。SrS はZnS に比べて化学的安定性という点において劣るが、これに $\text{CoP}_3$ をドーブして調製した薄膜E.L.素子は青色に発光し、しかも $\text{InP}_3$ をドーブしたZnSの発光層を具備する薄膜E.L.素子による青色発光輝度に比べて、より高輝度である。しかしながら薄膜E.L.素子の長寿命化という観点からは母材自体が化学的に安定であることが望ましい。そこで本発明では発光の輝度が高く、耐湿性、耐熱性に優れた薄膜E.L.素子の作成を目的として薄膜発光層に用いる母材を改善するために、SrSのように青色発光に適した性質とZnSのように化学的に安定であるという性質との両者の特性を合せ持った母材を見出すために $\text{MgS}$ 、 $\text{CaS}$ 、 $\text{SrS}$ 、 $\text{BaS}$ の中から選ばれる少なくとも一つとZnSとの複合化を試みた。

本発明の薄膜E.L.素子における薄膜発光層はドーパントと $\text{MgS}$ 、 $\text{CaS}$ 、 $\text{SrS}$ 、 $\text{BaS}$ の中から選ばれる少なくとも一つ及びZnSとの混合体をそのまま蒸着

物をドーブすることができるので、ドーパントを変えることによって多様な色を発光する薄膜E.L.素子を作成でき、特に $\text{CoP}_3$ をドーブしたSrSとZnSとの複合体からなる薄膜発光層を用いれば、青色に近い色を高輝度発光する薄膜E.L.素子を作成することができる。

以下実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

#### 実施例1

最初に薄膜発光層を調製するためのスパッタリング用ターゲットを調製した。SrS 粉末（純度99.9%）とZnS（純度99.9%）および $\text{CoP}_3$ （純度99.99%）とを30分間混合し、混合粉体を得た。これをホットプレス法によりスパッタリング用ターゲットとした。係る発光層用ターゲット及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ の誘電体層用ターゲットを用い、Ar雰囲気中でスパッタリング法により透明電極上に二重絶縁構造の薄膜層を形成し、薄膜E.L.素子を作成した。

本実施例における薄膜E.L.素子の構成を第1図

法やそのほかの適当な方法によって調製してもよい。あるいはドーパントと $\text{MgS}$ 、 $\text{CaS}$ 、 $\text{SrS}$ 、 $\text{BaS}$ の中から選ばれる少なくとも一つ及びZnSを混合せずに多元蒸着法等の方法によって薄膜発光層を調製することもできる。薄膜E.L.素子作成の作業性を考慮するならば、ドーパントを含む $\text{MgS}$ 、 $\text{CaS}$ 、 $\text{SrS}$ 、 $\text{BaS}$ の中から選ばれる少なくとも一つとZnSとの混合焼結体をターゲットとして用いたスパッタリング法あるいは蒸着法などの方法が好ましく用いられる。又上記ドーパントには適当な遷移金属あるいは希土類元素の化合物を用いることができる。

このようにして形成される複合体は通常全体が一つの相となる固溶体であるが、一種以上の結晶型の異なる相が混在して、薄膜層を構成する場合もある。

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば耐湿性、耐熱性等の耐久性に優れた薄膜発光層を具備する薄膜E.L.素子を作成することができる。さらには薄膜発光層の新規母材として種々の遷移金属あるいは希土類元素の化合

に示す。ガラス基板1上に透明電極2を帯状に多数平行配列し、その上に $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる第1の誘電体層3を2000~3000Å程度形成し、発光層4としてSrSとZnSとの複合膜中に $\text{CoP}_3$ が添加された層を8000~10000Å程度積層し、さらに $\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる第2の誘電体層5を2000~3000Å程度重畳しAlの背面電極6を蒸着するとともに透明電極2と直交する方向へ帯状に成型配列する事により構成されている。

上記のように構成した薄膜E.L.素子をAr雰囲気中500℃で1時間熱処理した後、このE.L.素子の発光特性を周波数5kHzの交流正弦電圧を印加して調べた。発光輝度の印加電圧( $V_{\text{res}}$ )に対する依存性を第2図に示す。第2図(A)の曲線はE.L.素子に交流正弦電圧を印加した直後の輝度-電圧特性曲線である。しきい電圧の値は152Vであり、 $V_{\text{res}} = 182\text{V}$ における発光輝度は $180 \text{ cd/m}^2$ であった。このE.L.素子に $V_{\text{res}} = 182\text{V}$ である交流電圧を10時間印加し、エイジングした後の輝度-電圧特性曲線が第2図(B)である。エイジ

ングによってしきい電圧及び発光輝度が多少変化しているものの、図から明らかなように特性曲線はエイジング前と同様に明瞭な発光特性を示している。

このEL素子による発光色の発光スペクトルを第3図に示す。又、この発光スペクトルに基づく発光色の色度座標を第4図に示す。図から明らかな如く、このEL素子の発光色は青緑色であり、 $\text{CeF}_3$ を発光中心とするSrS薄膜発光層による発光色とはほぼ一致する。

次に該薄膜EL素子における薄膜発光層の結晶構造をX線回折法によって調べた。X線回折パターンを第5図(A)に示す。比較のために青緑色に発光する $\text{CeF}_3$ をドーブしたSrS薄膜発光層のX線回折パターンを第5図(B)に示した。後者の薄膜EL素子は前者と同様にして作製したものである。蒸着法により基板上に調製したSrS薄膜の結晶構造が食塩型結晶であることは周知である。本発明において比較のためにスパッタリング法によって調製したSrS薄膜のX線回折パターン

(第5図(B))は蒸着法によって調製したSrS薄膜のX線回折パターンとはほぼ一致しており、その結晶型は食塩型構造であると認められる。さらに、本発明の $\text{CeF}_3$ をドーブしたSrSとZnSとからなる複合薄膜発光層のX線回折パターンにはZnS薄膜に特有のウルツ鉱型若しくは閃亜鉛鉱型構造の結晶に基づくピークは認められず、このX線回折パターンは第5図(B)に示したSrS薄膜のそれとはほぼ一致している。さらに、この複合薄膜の組成をX線マイクロアナライザ(EPMA)によって調べた結果、複合薄膜を構成する原子Sr,Zn及びSの原子%はそれぞれSr:Zn:S = 40:3:57であった。これらの結果から本発明における複合薄膜はその結晶型がSrS薄膜と同じように食塩型構造であり、SrS結晶格子中のSrがZnによって一部分置換された構造を有すると考えられる。

#### 実施例2

$\text{CeF}_3$ をドーブしたCaSとZnSとからなる複合薄膜を発光層とする薄膜EL素子を実施例1に示した方法に従って調製した。この薄膜EL素子もま

た実施例1に示した $\text{CeF}_3$ をドーブしたSrSとZnSとからなる複合薄膜を発光層とする薄膜EL素子と同様に緑色に高輝度発光した。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明における薄膜EL素子の基本的構造を示す構成図である。

第2図は本発明における $\text{CeF}_3$ をドーブしたSrSとZnSとの複合膜を発光層とする薄膜EL素子の発光特性を示す。

第3図は上記薄膜EL素子による発光スペクトルを示す。

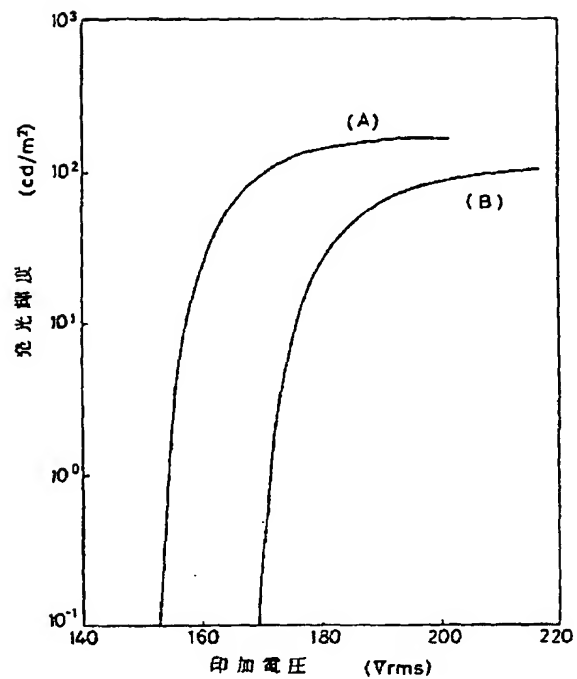
第4図は第3図の発光スペクトルに基づく色度座標を示す。

第5図(A)は本発明における $\text{CeF}_3$ をドーブしたSrSとZnSとの複合膜からなる薄膜発光層のX線回折パターンであり、(B)は $\text{CeF}_3$ をドーブしたSrSからなる薄膜発光層のX線回折パターンである。

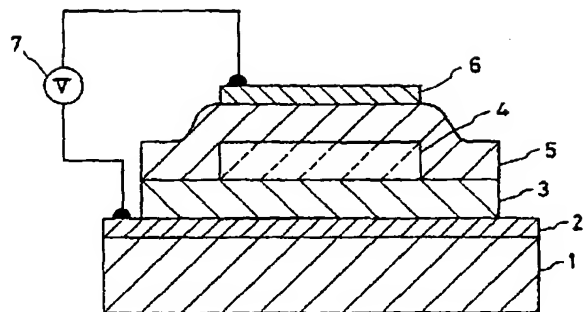
1…ガラス基盤、2…透明電極、3…第1の誘電体層、4…発光層、5…第2の誘電体層、6…背面電極、7…電源。

特許出願人 東洋曹達工業株式会社

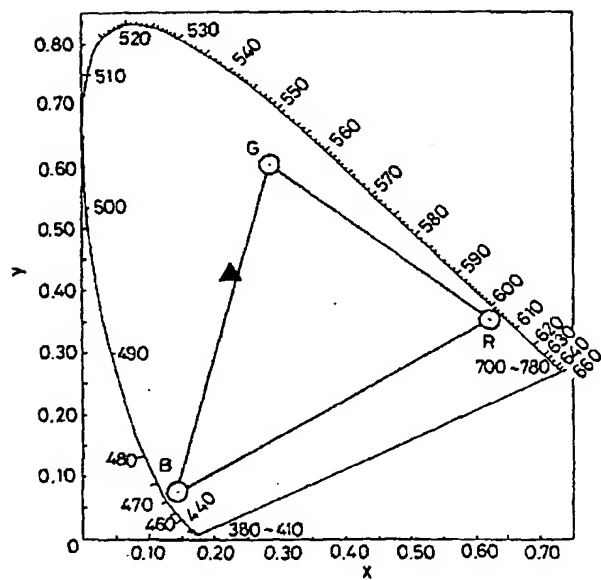
第 2 図



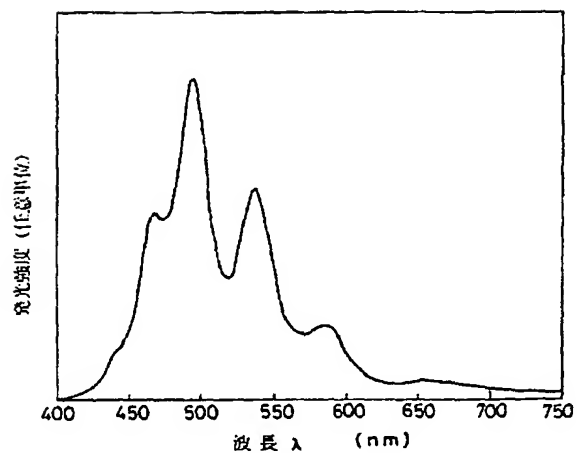
第 1 図



第 4 図



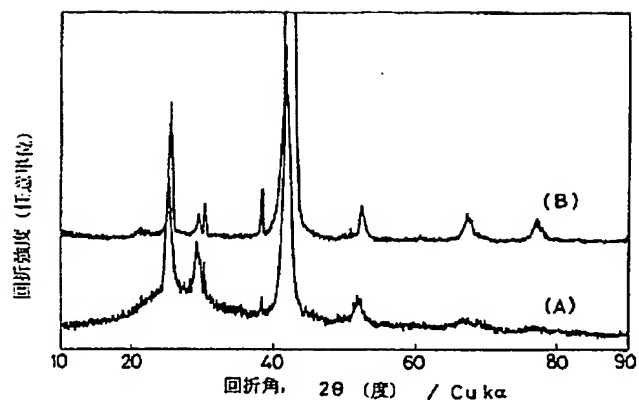
第 3 図



昭和61年11月7日

特許庁長官 黒田明雄 殿

## 第5図



## 1 事件の表示

昭和61年特許願第141473号

## 2 発明の名称

薄膜発光層材料

## 3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所〒746 山口県新南陽市大字富田4560番地

名称 (330) 東洋曹達工業株式会社

代表者 山口敏明

(連絡先) 〒107 東京都港区赤坂1丁目7番7号(東曹ビル)

東洋曹達工業株式会社 特許情報部

電話番号(505)4471

## 4 補正命令の日付

昭和61年8月6日 (発送日 昭和61年8月26日)

## 5 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明の欄

## 6 補正の内容

(I) 明細書第13頁第14~18行を次のとおり訂正する。

「第5図は薄膜発光層のX線回折パターンを示すものであり、

第5図中(A)は本発明における $\text{CeF}_3$ をドーブした  
 $\text{SrS}$ と $\text{ZnS}$ との複合膜からなる薄膜発光層のX線回折  
 パターンであり、(B)は $\text{CeF}_3$ をドーブした $\text{SrS}$ か  
 らなる薄膜発光層のX線回折パターンである。」

以 上

